

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Mai 2002 (10.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/36683 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08L 33/12**,
25/12, 51/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12173

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Oktober 2001 (22.10.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 54 053.8 31. Oktober 2000 (31.10.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **RÖHM GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Kirschenallee,
64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHULTES, Klaus**
[DE/DE]; Heinrich-von-Brentano-Strasse 17, 65197 Wies-
baden (DE). **WICKER, Michael** [DE/DE]; Stettbacher
Tal 2A, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE). **HÖSS, Werner**
[DE/DE]; Hohebergstrasse 43, 63150 Heusenstamm (DE).
ALBRECHT, Klaus [DE/DE]; Vogelsbergstrasse 20,
55129 Mainz (DE). **KRESS, Hans-Jürgen** [DE/DE];
Richard-Strauss-Strasse 3a, 68782 Brühl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/36683 A1

(54) Title: MOLDING MATERIALS EXHIBITING AN IMPROVED LOW-TEMPERATURE IMPACT RESISTANCE

(54) Bezeichnung: FORMMASSEN MIT VERBESSERTER KÄLTESCHLAGZÄHIGKEIT

(57) Abstract: The invention relates to a molding material, which is provided with impact resistance and which is characterized by exhibiting a particularly high impact resistance at low temperatures (-20 °C, -40 °C). This low-temperature impact resistance is achieved by using a silicon elastomer.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist eine schlagzäh ausgerüstete Formmasse, die sich durch eine besonders hohe Schlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen (-20 °C, -40 °C) auszeichnet. Diese Tieftemperaturschlagzähigkeit wird durch die Verwendung eines Siliconelastomers erreicht.

FORMASSEN MIT VERBESSERTER KALTESCHLAGZÄHIGKEIT

Technisches Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft schlagzähe Polymethacrylat-Formmassen (PMMA-Formmassen) mit verbesserter Kälteschlagzähigkeit.

Stand der Technik

Im allgemeinen werden bei PMMA Formmassen (FM) als Schlagzähmodifizier Kern / Schale (K/S) - bzw. Kern / Schale / Schale (K/S1/S2) - Partikel (Partikelgröße 100 - 1 000 nm) verwendet, welche üblicherweise über Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Bei einem K/S Aufbau besteht der Kern aus einer elastomeren Phase - in K/S1/S2 Partikel ist die elastomere Phase im allgemeinen die Schale, welche auf den Kern aufgepfropft wurde (S1). Neben den Emulsionspolymerisaten können auch Suspensionspolymerisate zum Einsatz kommen. Hier liegt die elastomere Phase mit beispielsweise MMA gepfropft relativ fein verteilt in den Perlen (Matrixmaterial - z. B. PMMA) vor.

Die elastomere Phase besteht meist aus vernetztem Copolymerisat, welches zum größten Teil mit Hilfe von Butylacrylat hergestellt wird. Als elastomere Phase wird aber auch z.B. Polybutadien eingesetzt.

Schlagzähmodifizier, welche Silikonkautschuk beinhalten, werden in der Literatur beschrieben.

Beim Aufbau der Pfropfcopolymere kann man grob zwischen K/S - und K/S1/S2 - Teilchen unterscheiden. Die K/S - Partikel sind gepfropfte Silikonteilchen - als Pfropfmonomere werden u. a. MMA, Styrol und Acrylnitril verwendet. Eine Besonderheit stellen K/S - Partikel dar, bei denen der Kern aus einer Silikon- und Acrylkautschuk - Mischung (keine Pfropfung) besteht (u. a. EP 430 134). K/S1/S2 - Teilchen sind u. a. in DE 3 617 267, DE 3 720 475, DE 3 801 537, DE 3 822 667, DE 3 839 587, DE 4 040 986, DE 4 342 048 und EP 433 906 beschrieben. Hierbei handelt es sich meist um folgenden Aufbau: K - Silikon / S1 - Acrylkautschuk oder weitere Silikonschicht / S2 - verschiedene Copolymere (zur Anbindung an die Matrix). Bei den K/S1/S2 - Teilchen in den DE 3 720 475 besteht der Kern aus einem Vinylkautschuk, S1 aus Silikonkautschuk und S2 aus verschiedenen Copolymeren.

Die hergestellten Pfropfcopolymerisate werden als Schlagzähmodifizier für bestimmte-Kunststoffe - (oft PC, SAN, Polystyrol) oder Polymerblends eingesetzt.

EP 430 134: Hier wird ein Kern, bestehend aus einem Silikongummi und einem Acrylkautschuk (diese verschlachten Kautschuke werden durch Einquellen und anschließender Polymerisation von Acrylatderivaten in den Silikonlatex hergestellt) mit Vinylmonomeren gepfropft. Ferner wird das Material zur Schlagzäh-Modifizierung von Formmassen beschrieben - allerdings werden hier nur Polycarbonat (PC) und/oder Polyester Formmassen genannt.

US 4,690,986: Hier wird eine schlagzähe Formmasse (sz) beansprucht, die auf Basis eines Pfcopolymerisats (über Emulsionspolymerisation) hergestellt wird. Das Pfcopolymerisat ist ein K/S - Produkt. Der Kern besteht u. a. aus einem Vernetzungsmittel (Siloxan mit Methacrylatgruppe über mehrere CH₂ - Gruppen verbunden) und tetrafunktionellem Silan als Vernetzungsmittel. Beschrieben wird sowohl die Formmasse (sz) an sich als auch das Herstellungsverfahren hierzu.

JP 612,135,462: Hier wird eine Formmasse (sz) beansprucht, die auf Basis eines Pfcopolymerisats (über Emulsionspolymerisation) hergestellt wird. Das Pfcopolymerisat besteht aus mit Vinylmonomeren gepfropftem Siloxan.

EP 308 198: Hier wird eine Formmasse aus PMMI und gepfropftem Polysiloxan beansprucht. Das gepfropfte Polysiloxan wird durch Pfropfung von Monomeren und mindestens einem "Pfropf - Vernetzungsmittel" hergestellt. In den Unteransprüchen wird deutlich, dass es sich bei dem Pfropf - Vernetzungsmittel um das Vernetzungsmittel (Siloxan mit Methacrylatgruppe über mehrere CH₂ - Gruppen verbunden) in US 4,690,986 handelt. Auch wird in den Unteransprüchen das tetrafunktionelle Silan als Vernetzungsmittel erwähnt.

EP 332 188: Hier wird ein ähnliches Pfcopolymerisat wie in EP 430134 zur Modifizierung von FM verwendet. Im Beispiel werden Partikel mit Styrol gepfropft und diese zur Modifizierung von einem Polyether / Polysulfon - Blend eingesetzt.

DE 4 342 048: Hier wird ein Ppropfcopolymerisat als K/S1/S2 - Teilchen beansprucht. Als Kern fungiert ein Silikonkautschuk - S1 wird überwiegend aus Acrylaten (min. 70 %) hergestellt - die Monomere für S2 sind sehr weit gefasst (z. B. 50-100 % Methylmethacrylat). In den Unteransprüchen sind auch sz - FM basierend auf dem beanspruchten Ppropfcopolymerisat beschrieben - das Polymer für die Matrix ist auch hier sehr weit gefasst.

DE 3839287: Hier wird eine FM beansprucht, die zu 20-80 % aus herkömmlichen Polymeren und zu 80-20 % aus Ppropfcopolymerisaten besteht. Das Ppropfcopolymerisat besteht aus K/S1/S2 - Teilchen, wobei der Kern aus Silikonkautschuk und S1 aus Acrylatkautschuk aufgebaut ist. S2 wird durch Redox - Polymerisation (Emulsion) von verschiedensten Monomeren hergestellt. Als Beispiel wird nur eine sz - modifizierte SAN-Formmasse aufgeführt.

WO 99/41315: Hier wird eine Dispersion beansprucht, die eine Mischung von Partikeln bestehend aus Vinylcopolymeren und bestehend aus mit PMMA umhüllten Silikonkautschuk beinhaltet. Diese Dispersion kann u.a. als Schlagzähmodifizier eingesetzt werden.

Aufgabe und Lösung

Schlagzähe Formmassen (sz-FM) auf PMMA Basis werden im großen Umfang hergestellt. Eine erhöhte Schlagzähigkeit der Formmassen wird durch den Einsatz sogenannter Schlagzähmodifizier erreicht. Diese Modifizier werden in die entsprechenden PMMA Standardformmassen eincompoundiert.

Mit Hilfe der gebräuchlichen Modifizier, welche Butylacrylat - Kautschuk als elastomere Phase enthalten, werden akzeptable Schlagzähigkeiten bis -10°C in PMMA FM erreicht. Um akzeptable Schlagzähigkeiten bei noch tieferen Temperaturen zu erreichen, muss als elastomere Phase ein anderer Kautschuk (mit niedrigerer Glasübergangstemperatur (T_g) als Butylacrylat - Kautschuk) verwendet werden. Zum Einsatz kommt hier z. B. Polybutadien als elastomere Phase. Diese Modifizier auf Basis von Polybutadien wirken sich sehr nachteilig auf die Witterungsbeständigkeit der hiermit hergestellten Formmassen aus.

Es sollte nun ein Modifizier gefunden werden, mit dem eine akzeptable Schlagzähigkeit der PMMA Formmassen bzw. der PMMA/SAN-Blends bei tieferen Temperaturen ($< -10^{\circ}\text{C}$) erreicht wird und die Witterungsbeständigkeit der Formmasse bzw. Blend im Vergleich zu den mit Modifiern auf Basis von Polybutadien hergestellten PMMA Formmassen bzw. PMMA/SAN-Blends verbessert ist. Gleichzeitig dürfen aber Schmelzviskosität, Strangaufweitung, Wärmeformbeständigkeitstemperatur bzw. Vicat-Erweichungstemperatur der entsprechenden Formmassen nicht durch den Einsatz der neuen Modifizier leiden. Diese und weiter, hier nicht explizit genannten Aufgaben werden durch eine Zusammensetzung gemäß der Patentansprüche gelöst.

Die so modifizierten Formmassen sollen zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen verwendet werden, die auch bei tieferen Temperaturen (bis - 40 °C) schlagzäh bleiben müssen. Diese Gebrauchsgegenstände sollen sowohl für Innen- als auch Außenanwendungen geeignet sein. Beispielhafte Anwendungen hierzu sind: Formkörper für die Automobilindustrie (z. B. Spiegelgehäuse und Spoiler), für den Bau (z.B. eingefärbte Rohre und Abdeckungen) und für die Haushaltsindustrie (z. B. Kühlschränke).

EP 492 376 beansprucht ein Pfropfcopolymerisat (und auch das Verfahren zur Herstellung dieses Pfropfcopolymerisats), das aus K/S bzw. K/S1/S2 Partikeln besteht. Der Kern und die optionale Zwischenschale bestehen aus Silikonkautschuk und sind genauer definiert - die äußere Schale wird durch Emulsionspolymerisation verschiedenster Monomere (ohne weiteren Emulgator) hergestellt. Die Teilchengröße ist auf 10 -300-nm eingeschränkt - der Polydispersitätsindex beträgt maximal 0,2. In den Beispielen wird das beanspruchte Pfropfcopolymerisat u.a. mit PMMA abgemischt und die KSZ bei 23 °C gemessen.

Die Herstellung des Produkts SLM 44 59 06 ist in EP 492 376 beschrieben, die Herstellung des Produkts SLM 44 50 06 ist in EP 492 376 beschrieben. Der Unterschied zwischen den Produkten besteht in der Aufarbeitung der Produkte. Alle Produkte sind bei der Wacker-Chemie GmbH erhältlich.

Der Kern a) bestehend aus einem siliciumorganischen Polymer und einer organopolymeren Hülle c) oder zwei Hüllen b) und wobei die innere Hülle b) aus einem siliciumorganischen Polymer besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat zusammengesetzt ist aus

- a) 0,05 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, eines Kernpolymeren der allgemeinen Formel $(R_2SiO_{2/2})_x \cdot (SiO_{4/2})_z$ mit $x = 0$ bis 99,5 Mol-%, $y = 0,5$ bis 100 Mol-%, $z = 0$ bis 50 Mol-%,
- b) 0 bis 94,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, einer Polydialkylsiloxan-Hülle aus $(R_2SiO_{2/2})$ -Einheiten und
- c) 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, einer Hülle aus Organopolymer monoolefinisch ungesättigter Monomere, wobei R gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Alkenyl-Reste mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl-Reste oder substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet, und die Teilchen eine Teilchengröße von 10 bis 300 nm und eine monomodale Teilchengrößenverteilung mit einem Polydispersitätsindex von maximal 0,2 haben.

EP 492 376 beschreibt die Herstellung der Siliconpfropfcopolymerisate und beschreibt deren Anwendung zur Schlagzähmodifizierung von Polyvinylchlorid (PVC), PMMA, Polystyrol (PS) und Styrol-Acrylnitril-Copolymer (SAN).

Die Kerbschlagzähigkeit wurde bei PMMA-Mischungen nur bei 23 °C Celsius bestimmt, Hinweise auf die Verwendbarkeit oder gar auf besondere Effekte bei tieferen Temperaturen fehlen völlig.

BEISPIELE:

Abmischung der Formmassen

Eine Standardformmasse auf PMMA - Basis, PLEXIGLAS® 7 N (Hersteller: Röhm GmbH), wird mit verschiedenen Mengen an unterschiedlichen Silikonmodifiern von Wacker mittels Extruder abgemischt. Die Zusammensetzungen der einzelnen Beispiele sind in Anlage 1 dokumentiert.

Silikonmodifizier:

A.) Core-Shell Modifier SLM 445906, Fa. Wacker, D:

Gefälltes Emulsionspolymerisat, bestehend aus Siliconelastomerpartikel mit PMMA - Hülle. Das Material ist weitgehend frei von Emulgatoren. Herstellung beschrieben in EP 492 376). Teilchengröße ca. 100 nm, Verteilung monomodal.

B.) Core-Shell Modifier SLM 445006, Fa. Wacker, D:

Sprühgetrocknetes Emulsionspolymerisat, bestehend aus Siliconelastomerpartikel mit PMMA - Hülle. Herstellung beschrieben in EP 492 376. Teilchengröße ca. 100 nm, Verteilung monomodal.

Als Vergleich dienen zwei schlagzäh ausgerüstete Formmassen.
Tabelle der Abmischungen

	Matrix	Modifier C
Abmischung A	Plexiglas 7N 80,3 Gew.-%	19,7 Gew.-%
Abmischung B	Plexiglas 7N: 63,3 Gew.-%	36,7 Gew.-%

(Vergleichsbeispiele)

C.) Acrylkautschuk - Modifier, Fa. Röhm

Zusammensetzung:

Kern: Copolymerisat aus Methylmethacrylat (95,7 Gew.-%), Ethylacrylat (4 Gew.-%) und Allylmethacrylat (0,3 Gew.-%)

S1: Copolymerisat aus Butylacrylat (81,2 Gew.-%), Styrol (17,5 Gew.-%) und Allylmethacrylat (1,3 Gew.-%)

S2: Copolymerisat aus Methylmethacrylat (96 Gew.-%) und Ethylacrylat (4 Gew.-%)

Massenverhältnis K/S1/S2 : 23/47/30

Die Herstellung des Modifiers basiert auf dem Verfahren wie es in der DE 33 00 526 offenbart ist.

Prüfung der Formmassen

Aus den abgemischten Formmassen wurden Prüfkörper hergestellt. Die Formmassen bzw. die entsprechenden Prüfkörper wurden nach folgenden Methoden geprüft:

Viskosität η_s (220°C/5MPa):	Bestimmung der Schmelzviskosität, Prüfnorm: DIN 54811: (1984)
Strangaufweitung B:	Bestimmung der Strangaufweitung, Prüfnorm: DIN 54811: (1984)
MVR (230°C/3,8kg):	Bestimmung des Volumen-Fließindex, Prüfnorm ISO 1133: (1997)
Vicat-Erweichungstemperatur (16h/80°C):	Bestimmung der Vicat- Erweichungstemperatur Prüfnorm ISO 306 (Methode B50): (1994)
HDT (16h/80°C A 1,8MPa):	Bestimmung der Formbeständigkeitstemperatur, Prüfnorm: ISO 75 (Sept. 1993)
KSZ (Izod 180/1eA):	Bestimmung der Izod - Kerbschlagzähigkeit, Prüfnorm: ISO 180: (1993)
E-Modul	Bestimmung des E-Moduls, Prüfnorm: ISO 527-2
Zugfestigkeit	Bestimmung der Zugfestigkeit, Prüfnorm: ISO 527-2
Streckspannung	Bestimmung der Streckspannung, Prüfnorm: ISO 527-2
nom. Bruchdehnung	Bestimmung der nominellen Bruchdehnung, Prüfnorm: ISO 527-2

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Anlage 2 zu sehen.

Man erkennt eindeutig die Vorteile der mit Silikonmodifizier abgemischten Formmassen gegenüber den herkömmlich schlagzähmodifizierten Formmassen (Abmischung A und B):

Bei vergleichbarem Gehalt an Schlagzähmodifiern (Vergleichsbeispiel 1 - Beispiel 3 - Beispiel 5) liegt die Kerbschlagzähigkeit der einzelnen Formmassen bei 23 °C auf gleichen Niveau - bei -20 °C ist die Kerbschlagzähigkeit bei den mit Silikonmodifizier abgemischten Formmassen deutlich höher (besser). Gleichzeitig bleiben Schmelzviskosität, Strangaufweitung, Formbeständigkeitstemperatur bzw. Vicat-Erweichungstemperatur bei allen verglichenen Formmassen auf dem selben Niveau.

Durch den relativ geringen Zusatz (10,5 Gew.-%) von Silikonmodifizier in eine herkömmlich schlagzähmodifizierte Formmasse (Beispiel 1) lässt sich die Kerbschlagzähigkeit deutlich steigern und erreicht bei 23 °C das Niveau der Abmischung B (Vergleichsbeispiel 2), welche einen deutlich höheren Modifiziergehalt besitzt. Bei -20 °C ist die Kerbschlagzähigkeit bei der mit Silikonmodifizier abgemischten Formmasse deutlich höher (besser). Auch zeigt sich, dass im Vergleich zu Abmischung B die Vicat-Erweichungstemperatur bzw. Formbeständigkeitstemperatur bei der mit Silikonmodifizier abgemischten Formmassen höher (besser) und Schmelzviskositäten und Strangaufweitungen auf vergleichbaren Niveau liegen.

Anlage 1: Zusammensetzung der einzelnen Beispiele

	Vergleichs- bsp. 1	Vergleichs- bsp. 2	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5
Formmasse PLEXIGLAS® 7 N	80,3 %	63,3 %	71,4 %	88,8 %	77,6 %	88,5 %	78,6 %
Abmischung A	(100 %)	(100 %)					
Abmischung B							
Modifizier							
A.)				11,2 %			
B.)			10,5 %		22,4 %	11,5 %	21,4 %
C.)	19,7 %	36,7 %	18,4 %				

Anlage 2: Ergebnisse der Prüfungen

Eigenschaft	Einheit	Vergleichs- bsp. 1	Vergleichs- bsp. 2	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5
Viskosität η_s (220°C/5MPa)	Pas	1930	2780	2880	1680	2460	1640	2290
Strangaufweitung B	%	25	11	13,1	33,5	16,8	32,5	19,7
MVR(230°C/3,8kg)	cm³/10min	3,3	1,6	1,524	3,9	2,2	4,1	2,2
Vicat-Erweichungs- temperatur (16h/80°C)	°C	100	95	98,1	102	100	101,8	99,8
HDT(16h/80°C A 1,8MPa)	°C	93	88	94,4	96	95	95	95
KSZ(Izod 180/1eA) 23°C	kJ/m²	4,3	6,0	6,47	2,3	4,53	2,1	4,713
-10°C	kJ/m²	1,69	3,1	3,25	1,93	3,93	1,98	3,91
-20°C	kJ/m²		2,3	2,67	1,9	3,66	1,73	3,63
-40°C	kJ/m²							
E-Modul	MPa	2400	1800	2117	2795	2376	2818	2462
Zugfestigkeit	MPa			41,2	59,1	48,3	59,5	49,9
Streckspannung	MPa	62	45	40,3	59,1	48,2	59,4	49,5
nom. Bruchdehnung	%	27	54	45	10,3	9,1	10,7	15,8

PATENTANSPRÜCHE

1. Schlagzähe PMMA-Formmasse bestehend aus

a) einer Matrix aus

- 75 - 100 Gew.-% Methylmethacrylat
- 0,1 - 15 Gew.-% Acrylat und
- 0 - 15 Gew.-% sonstige copolymerisierbare Verbindungen und

b) einer weiteren Matrix aus

- 70 - 92 Gew.-% Styrol
- 8 - 30 Gew.-% Acrylnitril
- 0-22 Gew.-% weiterer Comonomere

c) aus einer Schlagzähmodifizermischung aus

c1) aus Siliconelastomerpartikeln mit PMMA-Hülle und

- c2) aus einem Schlagzähmodifizier, basierend auf Acrylatkautschuk, wobei,
die Gehalte, bezogen auf die Summe aus c1 und c2,
5-100 Gew.-% an c1) und
0-95 Gew.-% an c2), betragen und

die Menge an c), bezogen auf die Summe der Komponenten a) und b) und c) 5-60 Gew.-% beträgt, die Gehalte an a) 50-95 Gew.-%, b) 0-45 Gew.-% betragen, wobei sich die Gehalte zu 100 % ergänzen.

und die Formmasse folgende Eigenschaften aufweist:

- eine Vicat - Erweichungstemperatur nach ISO 306 (B50) von mindestens 95 °C,
- eine Kerbschlagzähigkeit KSZ (Izod 180/1eA, 1,8 Mpa) nach ISO 180 von mindestens 3,0 kJ/m² bei -20 °C und von mindestens 2,5 kJ/m² bei -40°C,
- ein E-Modul nach ISO 527-2 von mindestens 2000 MPa

2. Schlagzähe PMMA Formmasse nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Matrix ein mittleres Molgewicht (Gewichtsmittel) von 90.000 - 250.000 Dalton besitzt.

3. Schlagzähe PMMA-Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Schlagzähmodifizier c1) einem Silicon-Anteil von bis zu 95 Gew.-% hat.

4. Schlagzähe PMMA-Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die PMMA-Hülle des Schlagzähmodifizier c1) aus dem Polymerisat von 30 - 100 Gew.-% Methylmethacrylat und 0 - 30 Gew.-% sonstiger copolymerisierbaren Verbindungen besteht.
5. Schlagzähe PMMA-Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße der Primärpartikel des Schlagzähmodifizier c1) im Durchmesser 10 - 300 nm beträgt und deren Teilchengrößenverteilung monomodal (Polydispersitätsindex maximal 0,2) ist.
6. Schlagzähe PMMA-Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schlagzähmodifizier c2) entweder aus
 - Kern / Schale Partikel (Kern besteht aus Acrylatkautschuk - Partikelgröße 100 - 1 000 nm), oder
 - Kern / Schale / Schale (K/S1/S2) - Partikel (S1 besteht aus Acrylatkautschuk - Partikelgröße 100 - 1 000 nm) oder
 - fein verteiltem Acrylatkautschuk in PMMA Perlen (Partikelgröße 100 - 500 µm)besteht.
7. Verwendung der Formmasse nach einem der vorstehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern durch Spritzguß oder Extrusion, die auch bei Temperaturen bis - 40 °C eine Kerbschlagzähigkeit KSZ (Izod 180/1eA, 1,8 MPa) nach ISO 180 von mindestens 2,5 kJ/m² haben.

8. Verwendung der Formkörper nach Anspruch 7 in Anwendungen die zeitweise Temperaturen unterhalb von -10 °C ausgesetzt sind.

9. Verwendung der Formkörper nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Formkörper ein Spiegelgehäuse eines Fahrzeugs oder ein Spoiler ist.

10. Verwendung der Formkörper nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Formkörper ein Rohr oder eine Abdeckung ist.

11. Verwendung der Formkörper nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Formkörper ein Bauelement eines Kühlschranks ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/12173A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L33/12 C08L25/12 C08L51/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 326 038 A (MITSUBISHI RAYON CO) 2 August 1989 (1989-08-02) claim 9; example 9 ---	1
A	EP 0 599 067 A (BASF AG) 1 June 1994 (1994-06-01) claims; examples ---	1
X	EP 0 584 363 A (MITSUBISHI RAYON CO) 2 March 1994 (1994-03-02) claim 7 ---	1
A	EP 0 591 804 A (BASF AG) 13 April 1994 (1994-04-13) claims ---	1
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 February 2002

Date of mailing of the international search report

14/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12173

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p> DATABASE WPI Section Ch, Week 199925 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1999-296593 XP002191695 & JP 11 100484 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) , 13 April 1999 (1999-04-13) abstract ----- </p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/12173

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0326038	A	02-08-1989	JP 1190746 A 31-07-1989
			JP 2608439 B2 07-05-1997
			DE 68908905 D1 14-10-1993
			DE 68908905 T2 07-04-1994
			EP 0326038 A1 02-08-1989
			US 4994523 A 19-02-1991
EP 0599067	A	01-06-1994	DE 4239436 A1 26-05-1994
			AT 136318 T 15-04-1996
			DE 59302106 D1 09-05-1996
			EP 0599067 A1 01-06-1994
			ES 2085091 T3 16-05-1996
			JP 6220276 A 09-08-1994
EP 0584363	A	02-03-1994	DE 69311463 D1 17-07-1997
			DE 69311463 T2 05-02-1998
			EP 0584363 A1 02-03-1994
			JP 3200218 B2 20-08-2001
			JP 5279434 A 26-10-1993
			WO 9316119 A1 19-08-1993
			US 5543460 A 06-08-1996
			JP 3137786 B2 26-02-2001
			JP 6025492 A 01-02-1994
			JP 6073284 A 15-03-1994
			JP 6016901 A 25-01-1994
			JP 3142686 B2 07-03-2001
			JP 6145451 A 24-05-1994
			JP 3177067 B2 18-06-2001
			JP 6157889 A 07-06-1994
			JP 3124418 B2 15-01-2001
			JP 6166803 A 14-06-1994
			JP 3114779 B2 04-12-2000
			JP 6166793 A 14-06-1994
EP 0591804	A	13-04-1994	DE 4233386 A1 07-04-1994
			AT 137520 T 15-05-1996
			DE 59302435 D1 05-06-1996
			EP 0591804 A1 13-04-1994
			ES 2086170 T3 16-06-1996
			JP 7292189 A 07-11-1995
JP 11100484	A	13-04-1999	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

tionales Aktenzeichen

T/EP 01/12173

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L33/12 C08L25/12 C08L51/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 326 038 A (MITSUBISHI RAYON CO) 2. August 1989 (1989-08-02) Anspruch 9; Beispiel 9 ---	1
A	EP 0 599 067 A (BASF AG) 1. Juni 1994 (1994-06-01) Ansprüche; Beispiele ---	1
X	EP 0 584 363 A (MITSUBISHI RAYON CO) 2. März 1994 (1994-03-02) Anspruch 7 ---	1
A	EP 0 591 804 A (BASF AG) 13. April 1994 (1994-04-13) Ansprüche ---	1
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Februar 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/03/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE LITERATUR

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199925 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1999-296593 XP002191695 & JP 11 100484 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) , 13. April 1999 (1999-04-13) Zusammenfassung</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12173

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0326038	A	02-08-1989	JP 1190746 A	31-07-1989
			JP 2608439 B2	07-05-1997
			DE 68908905 D1	14-10-1993
			DE 68908905 T2	07-04-1994
			EP 0326038 A1	02-08-1989
			US 4994523 A	19-02-1991
EP 0599067	A	01-06-1994	DE 4239436 A1	26-05-1994
			AT 136318 T	15-04-1996
			DE 59302106 D1	09-05-1996
			EP 0599067 A1	01-06-1994
			ES 2085091 T3	16-05-1996
			JP 6220276 A	09-08-1994
EP 0584363	A	02-03-1994	DE 69311463 D1	17-07-1997
			DE 69311463 T2	05-02-1998
			EP 0584363 A1	02-03-1994
			JP 3200218 B2	20-08-2001
			JP 5279434 A	26-10-1993
			WO 9316119 A1	19-08-1993
			US 5543460 A	06-08-1996
			JP 3137786 B2	26-02-2001
			JP 6025492 A	01-02-1994
			JP 6073284 A	15-03-1994
			JP 6016901 A	25-01-1994
			JP 3142686 B2	07-03-2001
			JP 6145451 A	24-05-1994
			JP 3177067 B2	18-06-2001
			JP 6157889 A	07-06-1994
			JP 3124418 B2	15-01-2001
			JP 6166803 A	14-06-1994
			JP 3114779 B2	04-12-2000
			JP 6166793 A	14-06-1994
EP 0591804	A	13-04-1994	DE 4233386 A1	07-04-1994
			AT 137520 T	15-05-1996
			DE 59302435 D1	05-06-1996
			EP 0591804 A1	13-04-1994
			ES 2086170 T3	16-06-1996
			JP 7292189 A	07-11-1995
JP 11100484	A	13-04-1999	KEINE	